

## Process for the preparation of acyl isocyanates.

**Publication number:** EP0334720

**Publication date:** 1989-09-27

**Inventor:** CAUBERE PAUL; DEN MIN-ZHI SHANGHAI  
INSTITUTE; LECOLIER SERGE; SENET JEAN-PIERRE

**Applicant:** POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE (FR)

**Classification:**





- international: **C07C273/18; C07D213/78; C07D307/68; C07C273/00;  
C07D213/00; C07D307/00;** (IPC1-7): C07C118/00;  
C07C119/042; C07D213/54; C07D307/54

- european: C07C119/042F2; C07C273/18B2B; C07D213/78;  
C07D307/68


**Application number:** EP19890400711 19890315

**Priority number(s):** FR19880003915 19880325

### Also published as:

 US4970319 (A1)  
 JP2004758 (A)  
 FR2629080 (A1)  
 EP0334720 (B1)

### Cited documents:

 US4529819  
 DE275215  
 US3155700

**Report a data error here**

### Abstract of EP0334720

Process for the preparation of acyl isocyanates of formula in which R is an alkyl radical, an optionally substituted naphthyl or phenyl radical or an optionally substituted aromatic heterocyclic radical, which consists in reacting an acyl halide of formula  $R-C(=O)-X$  in which R has the above meaning and X denotes a fluorine, chlorine or bromine atom, with a sodium or potassium cyanate in the presence of a compound chosen from tin(IV), zinc or nickel(II) halides. <??>The acyl isocyanates thus prepared are very useful for forming ureas or carbamates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 89400711.1

22 Date de dépôt: 15.03.89

51 Int. Cl. 4: **C 07 C 119/042**

**C 07 C 118/00,**

**C 07 D 213/54, C 07 D 307/54**

30 Priorité: 25.03.88 FR 8803915

43 Date de publication de la demande:  
27.09.89 Bulletin 89/39

84 Etats contractants désignés:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET  
EXPLOSIFS**  
12, quai Henri IV  
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

72 Inventeur: **Caubere, Paul**  
11, rue de Serre  
F-54000 Nancy (FR)

**Den, Min-Zhi Shanghai Institute  
of Organic Chemistry Academia Sinica**  
345 Lingling Lu Shanghai (CN)

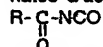
**Lecoller, Serge**  
3, Allée des Cartelines  
F-91510 Janville-sur-Juine (FR)

**Senet, Jean-Pierre**  
79, rue de la Gare Herbeaumont-Buthiers  
F-77760 la Chapelle la Reine (FR)

74 Mandataire: **Pech, Bernard et al**  
**Sté nationale des poudres et explosifs 12, quai Henri IV**  
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

54 Nouveau procédé de préparation d'isocyanates d'acyle.

57 L'invention concerne un procédé de préparation d'isocyanates d'acyle de formule



dans laquelle R est un radical alkyle, un radical naphthyle ou phényle substitué ou non ou un radical hétérocyclique aromatique substitué ou non, qui consiste à faire réagir un halogénure d'acyle de formule  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{X}$

dans laquelle R a la signification précédente et X représente un atome de fluor, chlore ou brome, avec un cyanate de sodium ou de potassium en présence d'un composé choisi parmi les halogénures d'étain IV, de zinc ou de nickel II.

Les isocyanates d'acyle ainsi préparés sont très utiles pour former des urées ou des carbamates.

## Description

## Nouveau procédé de préparation d'isocyanates d'acyle

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation d'isocyanates d'acyle à partir d'halogénures d'acyle.

5 Les isocyanates d'acyle sont des intermédiaires très utiles pour la préparation d'urées, de carbamates et de polymères.

Quelques procédés ont été proposés pour préparer ces isocyanates.

Un de ces procédés consiste à faire réagir un halogénure d'acyle avec un cyanate d'argent (Hill et Degnan J. Am. Chem. Soc. (1940) 62 pp. 1595-1596). Malheureusement le cyanate d'argent est un réactif très onéreux et le procédé ne peut pas être utilisé industriellement.

10 Selon un autre procédé (brevet US 3 155 700) on fait réagir un halogénure d'acyle avec l'acide isocyanique en présence d'une base faible telle qu'une amine tertiaire.

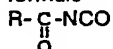
Mais l'acide isocyanique est très instable (cf. Traité de Chimie Organique V. Grignard XIV (1949) p. 172). Il n'est pas commercialisé et il est très difficile à préparer aussi une utilisation à grande échelle de ce procédé n'est pas possible.

15 Un autre procédé (brevet US 4 529 819) consiste à faire réagir un chlorure de benzoyle avec un cyanate de métal alcalin en présence de chlorure cuivreux mais les rendements obtenus sont faibles et ne dépassent pas 50 %.

Il existait par conséquent un grand besoin d'un procédé économique de préparation des isocyanates d'acyle.

20 La présente invention a pour objet un procédé de préparation qui ne présente pas les inconvénients des procédés antérieurs et qui permet d'obtenir de nombreux isocyanates d'acyles avec un très bon rendement, de façon simple et à partir de composés bon marché.

Plus particulièrement la présente invention concerne un procédé de préparation des isocyanates d'acyle de formule



dans laquelle

R représente

30 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

- un radical phényle ou naphthyle portant les groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>,

R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou fluoro- ou chloroalcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou fluoro-

35 chloroalcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un groupe nitro ou cyano ou représentant un radical aryloxy lorsqu'il n'est pas fixé sur un carbone voisin du carbone lié à la fonction - NCO,

40 - un radical hétérocyclique aromatique à cinq ou six chaînons, porteur ou non de substituants choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et les atomes de fluor, chlore ou brome, le ou les hétéroatomes étant choisis parmi les atomes d'oxygène de soufre ou d'azote,

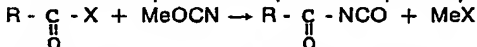
qui consiste à faire réagir un halogénure d'acyle de formule



45 dans laquelle R a la signification précédente et X représente un atome de fluor, chlore ou brome avec le cyanate de sodium ou de potassium, dans un solvant inerte en présence d'au moins un composé choisi parmi les halogénures d'étain IV, de zinc ou de nickel II.

Dans la présente demande et dans les revendications le terme "halogénoalkyles" représente des radicaux alkyles contenant de 1 à 5 atomes de fluor, chlore ou brome.

50 La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



Dans les formules R et X ont les significations précédentes et Me représente le sodium ou le potassium.

55 Les halogénures d'acyle utilisés comme composés de départ dans le procédé selon l'invention sont des composés que l'on trouve dans le commerce ou qui peuvent être préparés facilement selon des procédés connus (Houben-Weyl, Methoden Der Organischen Chemie (1985) E.5/1 pp. 587 à 609).

Pour des raisons économiques on utilise généralement les chlorures d'acyle.

A titre d'exemples d'halogénures d'acyle utilisables comme composés de départ on peut citer

60 - les halogénures dans lesquels R est un radical méthyle ou éthyle tels que les chlorures d'acétyle et de propionyle,

- les halogénures dans lesquels R est un radical phényle ou naphthyle portant les groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>,

R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub> ou OCF<sub>3</sub>,

R<sup>2</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub> ou OCF<sub>3</sub>,

R<sup>3</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> ou CBr<sub>3</sub>, ou représentant lorsqu'il n'est pas fixé sur un carbone voisin du carbone lié à la fonction - C(=O)NCO

un groupe nitro ou le radical phénoxy,

tels que les fluorures, chlorures ou bromures d'o-chloro-, m-chloro-, p-chloro-, o-méthyl-, m-méthyl-, p-méthyl-, p-trifluorométhyl-, o-méthoxy-, m-méthoxy-, p-méthoxy-, m-nitro-, p-nitro-, 2,6-dichloro-, 2,6-difluoro-, p-phénoxybenzoyl, et

- les halogénures dans lequel R est un radical furyle, thiényl ou pyridyle.

L'halogénure d'acyle est mis à réagir avec le cyanate de sodium ou de potassium de préférence pour des raisons économiques avec le cyanate de sodium. Les quantités sont généralement voisines de la stoechiométrie. On utilise de préférence un léger excès de cyanate.

Il est nécessaire d'effectuer la réaction en présence d'au moins un halogénure de nickel II, d'étain IV ou de zinc. Le terme halogénure représente un fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

On a en effet constaté qu'en absence de ces halogénures ou en présence d'autres halogénures métalliques tels que ceux de fer, de titane et d'aluminium les isocyanates d'acyle ne se forment pas.

Les rendements avec les halogénures, en particulier avec les chlorures, de nickel II et de zinc sont bons. Ils sont nettement meilleurs avec les halogénures d'étain IV et en particulier avec le chlorure d'étain IV qui est le composé préféré.

La quantité d'halogénure de métal n'est pas critique. Elle ne doit pas être trop faible ni trop élevée si l'on veut obtenir de bons rendements. Elle est en général comprise entre 1 et 10 %, de préférence entre 2 et 6 % en mole par rapport à l'halogénure d'acyle de départ.

Les composés sont dissous ou mis en suspension dans un milieu solvant de préférence anhydre. Comme solvant on peut utiliser un solvant aromatique halogéné comme le chlorobenzène ou l'o-dichlorobenzène, le trichloroéthylène, le glyme, le diglyme, le dioxane, un mélange d'acétonitrile et d'un solvant non polaire tel que le benzène ou le tétrachlorure de carbone, par exemple dans un rapport 45 : 55.

De préférence, on utilise l'o-dichlorobenzène.

La température de la réaction est généralement comprise entre 75° et 200° C.

De préférence on choisit la température de reflux, en particulier lorsque les composés de départ sont des halogénures d'acyle aromatiques.

La présence d'eau dans le milieu réactionnel pouvant provoquer des réactions secondaires et diminuer le rendement en isocyanates, il est préférable d'effectuer la réaction dans des conditions pratiquement anhydres. Généralement les composés sont mis à réagir sous atmosphère inerte.

Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à faire réagir les composés, par exemple sous azote ou argon, à agiter le milieu réactionnel quelques à la température choisie puis à récupérer l'isocyanate d'acyle après filtration et distillation.

Le présente procédé permet d'obtenir avec un excellent rendement de nombreux isocyanates d'acyle qui peuvent réagir facilement de façon connue sur de nombreux composés, par exemple des amines, des alcools, des phénols pour former des urées et des carbamates particulièrement utiles comme phytosanitaires ou comme médicaments (cf par exemple CA 90:71932 z, 90:152238 e, 91:5028 d, 63:15250 h).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### Exemples 1 à 17

Dans ces exemples différents chlorures d'acyle aromatiques ou hétéroaromatiques ont été utilisés.

#### Mode opératoire général.

Sous atmosphère d'argon et sous agitation on a ajouté le chlorure d'acyle (1 mol) dissous dans de 200 ml d'o-dichlorobenzène déshydraté et SnCl<sub>4</sub> à une suspension de NaOCN (1,3 mol) dans 200 ml d'o-dichlorobenzène.

Le mélange a été agité pendant deux heures à la température de reflux (180° C), refroidi à la température ambiante et filtré sous argon. Le filtrat est ensuite distillé sous pression réduite pour obtenir l'isocyanate d'acyle.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

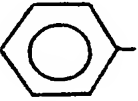
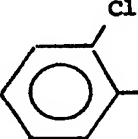
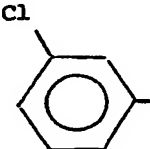
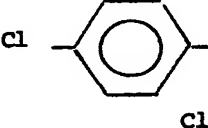
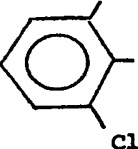
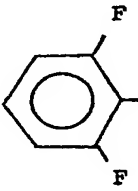
EX NUMERO	R	pt. Eb. (°C) mm Hg	RENDEMENT (%)
1		74-76 10 mm	83
2		98-101 2 mm	80
3		103-107 5 mm	81
4		92-95 2 mm	85
5		123-126 1-1,5 mm	87
6		83-88 9-10 mm	70

TABLEAU I (Suite)

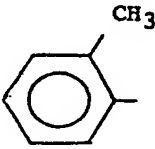
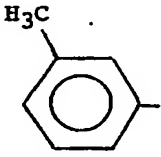
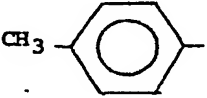
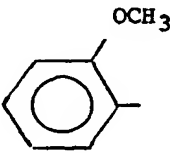
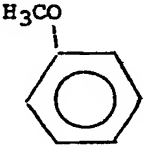
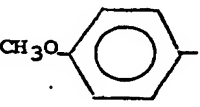
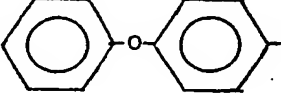
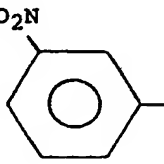
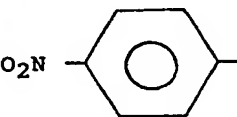
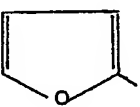
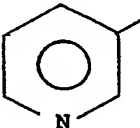
EX NUMERO	R	pt. Eb. (°C) mm Hg	RENDEMENT (%)
7		(183-184)*	(85)**
8		84-86 2 mm	80
9		82-84 1,6 mm	81
10		115-117 1 mm	67
11		104-107 2 mm	78
12		(200-201)*	(73)**
13		131-135 0,5-0,7 mm	76

TABLEAU I (Suite)

EX NUMERO	R	pt. Eb. (°C) mm Hg	RENDEMENT (%)
14		103-107 0,5 mm	78
15		120-123 1,5 mm	84
16		80-83 15 mm	71
17		[1]	80

\* Le chiffre entre parenthèses représente le point de fusion de l'urée obtenue par réaction de l'isocyanate formé avec une mole d'aniline.

\*\* Le chiffre entre parenthèses représente le rendement en urée.

[1] Spectre IR :  $\nu$  (N=C=O) =  $2240\text{cm}^{-1}$

#### Exemple 18

On utilise le même mode opératoire que pour l'exemple 6 mais on remplace le chlorure de difluoro-2,6 benzoylé par le fluorure de difluoro-2,6 benzoylé. On obtient l'isocyanate de difluoro-2,6 benzoylé avec un rendement de 75 %. Pt Eb :  $70^{\circ}\text{--}80^{\circ}\text{C}$  sous 0,5 mm Hg.

#### Exemples 19 et 20

Dans ces exemples les chlorures d'acyle utilisés sont des chlorures d'acyles aliphatiques.

#### Mode opératoire

Sous atmosphère d'argon et sous agitation on a ajouté le chlorure d'acyle (1 mol) dissous dans 75 ml d'o-dichlorobenzène deshydraté et  $\text{SnCl}_4$  (0,05 mol) à une suspension de NaOCN (1,3 mol) dans 75 ml

d'o-dichlorobenzène deshydraté.

Le mélange a été agité pendant 8 heures à 80° C et filtré sous argon. Le filtrat a été ensuite distillé sous azote pour obtenir l'isocyanate d'acyle. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

EX NUMERO	R	pt. Eb. (°C) mm Hg	RENDE- MENT (%)
19	CH <sub>3</sub> -	78-80	36
20	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	96-98	52

#### Exemple 21

Sous argon et sous agitation on a ajouté 0,2 mole de chlorure de benzoyle dissous dans 100 ml de CH<sub>3</sub>CN deshydraté et 125 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> deshydraté et 0,01 mole de ZnCl<sub>2</sub> à une suspension de 0,26 mole de NaOCN dans 100 ml de CH<sub>3</sub>CN deshydraté et 125 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> deshydraté. Le mélange a été agité à la température de reflux (78° C) pendant 8 heures puis refroidi à la température ambiante. Sans isoler l'isocyanate de benzoyle, on a ajouté goutte à goutte au mélange à la température ambiante 0,2 mole de benzylamine dissous dans 100 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. On a agité pendant une demi-heure puis on a ajouté 1000 ml d'eau pour dissoudre les sels. On a filtré le mélange obtenu et on a récupéré l'urée de formule C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHCONHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sous forme d'un solide blanc qui est recristallisé dans l'éthanol (36,1 g, rendement 71 %), point de fusion 166° C.

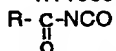
#### Exemples comparatifs 1 à 4

- On a utilisé le même mode opératoire que dans l'exemple 21 mais
- dans l'exemple comparatif 1 on n'ajoute aucun halogénure métallique,
- dans l'exemple comparatif 2 on remplace ZnCl<sub>2</sub> par FeCl<sub>3</sub>,
- dans l'exemple comparatif 3 on remplace ZnCl<sub>2</sub> par TiCl<sub>4</sub>,
- dans l'exemple comparatif 4 on remplace ZnCl<sub>2</sub> par AlCl<sub>3</sub>.

Dans tous ces exemples on n'a observé aucune réaction entre le cyanate et le chlorure de benzoyle et on a récupéré ce dernier presque entièrement sous forme de N-benzyl benzamide.

#### Revendications

##### 1. Procédé de préparation d'isocyanates d'acyle de formule



dans laquelle R représente

- un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,
- un radical phényle ou naphthyle portant les substituants R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>,  
R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un radical alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou fluoro- ou chloroalkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un radical alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou fluoro- ou chloroalkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un groupe nitro ou cyano ou représentant un radical aryloxy lorsqu'il n'est pas fixé sur un carbone voisin du carbone lié à la fonction -  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NCO}$ ,

- un radical hétérocyclique aromatique à cinq ou six chaînons, porteur ou non de substituants choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et les atomes de fluor, chlore ou brome, le ou les hétéroatomes étant choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure d'acyle de formule



dans laquelle R a la signification précédente et X représente un atome de fluor, chlore ou brome avec une cyanate de sodium ou de potassium, dans un solvant inerte en présence d'au moins un composé choisi parmi les halogénures d'étain IV, de zinc ou de nickel II.

##### 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que X représente le chlore.

##### 3. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que R représente

- un radical méthyle ou éthyle,
- un radical phényle ou naphthyle portant les groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>,  
R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, alkoxy en C<sub>1</sub> à



C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub> ou OCF<sub>3</sub>,  
 R<sup>2</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à  
 C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub> ou OCF<sub>3</sub>,  
 R<sup>3</sup> représentant un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, le radical CF<sub>3</sub>,  
 CCl<sub>3</sub> ou CBr<sub>3</sub>, ou représentant lorsqu'il n'est pas fixé sur un carbone voisin du carbone relié à la fonction



un groupe nitro ou le radical phénoxy,

- un radical furyle, thiényle ou pyridyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise le cyanate de sodium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu le solvant est un solvant aromatique halogéné, un mélange acétonitrile-solvant non polaire, le trichloroéthylène, le glyme, le diglyme ou le dioxane.

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le solvant est l'o-dichlorobenzène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de métal est un chlorure.

8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on utilise le chlorure d'étain IV.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de métal est utilisé en quantité comprise entre 1 et 10 % en mole par rapport à l'halogénure d'acyle, de préférence entre 2 et 6 % en mole.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 75° et 200° C.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 0711

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D,A	US-A-4 529 819 (D.P. CLIFFORD) * Résumé; exemples *	1-10	C 07 C 119/042 C 07 C 118/00
A	DE-C- 275 215 (BAYER) * En entier *	1-10	C 07 D 213/54 C 07 D 307/54
D,A	US-A-3 155 700 (P.R. STEYERMARK)	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 07 C 118/00 C 07 C 119/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-06-1989	Examineur WRIGHT M.W.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			